

PbBr₂-CuBr 薄膜における アモルファス - 結晶転移の励起子分光

田中 成朗* 斎藤 忠昭** 近藤 新一***
浅田 拓志**** 石金 益夫****

Annealing Behaviors Including Amorphous-to-Crystalline Transformation in Quench-Deposited PbBr₂-CuBr Films Studied by Exciton Spectroscopy

Nariaki TANAKA, Tadaaki SAITO, Shin-ichi KONDO,
Hiroshi ASADA and Masuo ISHIKANE

(Received Feb. 29, 2000)

Heavily Cu⁺-doped amorphous PbBr₂ films are obtained by quench deposition of the PbBr₂-CuBr mixture. Pairs of Cu⁺ ions are surrounded by nine Br ions forming quasicomplexes of the form [Cu₂Br₉]⁷⁻ in the amorphous surroundings. Upon crystallization of the films, the Cu⁺ ions migrate in a pair to form CuBr microcrystals, which exhibit exciton absorption. The present experiment suggests the possibility of producing densely dispersed CuBr dimmers in PbBr₂ films.

Key Words : Thin Film, Amorphous, Crystallization, Exciton, Quantum Size Effect, Microcrystal

1. はじめに

1990年代に入ってアモルファス物質は新展開を見せ、その一つが“ナノ結晶”生成への応用である。これまで結晶からナノ結晶を生成させる研究が行われていたが、せいぜい0.1 μm程度の結晶しかできなかった。しかし、アモルファスから結晶を析出させると、容易にナノスケールの結晶を生成することができ、少数の原子、分子の集合体からなるナノ結晶はメソスコピックな諸性質を示すことで注目されている。ナノサイズ物質の示すメソスコピックな性質のうち、励起子の量子サイズ効果は最もよく調べられている分光学的研究対象のひとつであるが、その試料としては通常、ガラスや結晶のバルクマトリックス中に分散させたナノサイズ粒子系が使われる。これらの試料は、熱平行状態の凍結という手段により粒子を分散させているので、熱平行を反映した粒子分布(サイズと形状のばらつき)がつきまとう。またバルク試料全体に占めるナノサイズ粒子の充填率も通常0.1mol%以下と極端に小さい。本研究では不純物Cu⁺イオンを従来の100倍以上にあたる10mol%ドープしたアモルファスPbBr₂薄膜の結晶化により、微結晶を薄膜中に高濃度で分散させ、これの分光学的性質を調べる。さらに、AFM(Atomic Force Microscope)及びEPMA(Electron Probe X-ray Microanalyser)により薄膜の構造と組成比の評価をする。

PbBr₂及びCuBrは、結晶だけでなくアモルファスについてもその光学的性質がよく調べられている。アモルフ

アス PbBr_2 薄膜は明白な結晶化温度を持ち、結晶化の過程で吸収端が大きくブルーシフトする。アモルファス CuBr 薄膜は結晶化温度以上にアニールすることによって微結晶から多結晶へと成長していくことが知られており、また、この微結晶の存在は励起子吸収スペクトルにより観測でき、励起子ピークのブルーシフトの大きさからそのサイズまでも計算で求めることができる。

2. 実験方法

$\text{PbBr}_2\text{:CuBr}$ 薄膜の作成は、固溶体試料の蒸着により行う。固溶体試料の作製は、原料化合物を真空中において加熱脱水しアルゴン置換後、焼成炉によって融解させ急冷する方法で行った。はじめに、求める組成比の PbBr_2 と CuBr を電子天秤で計りとり、よく乾燥させた乳鉢と乳棒を用いて十分にすり混ぜた後、あらかじめ用意しておいた石英管に移した。石英管内を油回転真空ポンプによって排気し、アルゴンガスで6~7回置換した後に 10^{-4}Torr 程度の真空にした。この試料を真空度を保ったまま 150°C で2時間加熱脱水し、その後、1気圧のアルゴン雰囲気中で 555°C まで昇温させ、30分後に多量の冷水によって急冷した。急冷するのは、試料の融点が異なるので、高い融点をもつ試料が先に析出するのを防ぐためである。

薄膜は、抵抗加熱によって試料を 77K に冷却した石英基板上に真空蒸着して作成した。真空槽内を油回転ポンプと油拡散ポンプ及び、液体窒素コールドトラップにより $2.0 \times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度の真空度まで排気した後、試料をセットしたタングステンバスケットに電流を流すことにより試料を蒸発させて薄膜の蒸着をおこなった。蒸着の状態は蒸着膜の透過光強度や透明領域での反射光の干渉をモニターして調べた。薄膜のスペクトルの測定は、蒸着膜が平衡状態となるよう、蒸着後そのままの温度で20分間放置した後行なった。

薄膜のスペクトルは $890\text{nm} \sim 200\text{nm}$ の波長領域で測定し、光源にはXeランプを使用した。図2.1に示すように光源からの光はシリンダルレンズによって水平方向、垂直方向に集光し、モノクロメータのスリットに入射する。スリットを通過した光は回折格子によって分光され、スリットから単色光として出てくる。スリットの幅は分解能を考慮して決めた。スリットからの単色光はフィルターを通過しアクロマートレンズによって集光した後、偏光子に入射する。入射した光は偏光子により常光線と異常光線に分けられ、異常光線は参照光として参照光測定用の光電子増倍管に入射し、常光線はプローブ光として、さらにアクロマートレンズで集光し、真空槽内の試料に入射する。試料を透過した光は真空槽の窓の外に取り付けた光電子増倍管によって検出される。また、試料の表面で反射した光は、真空槽の窓の外に取り付けた別の光電

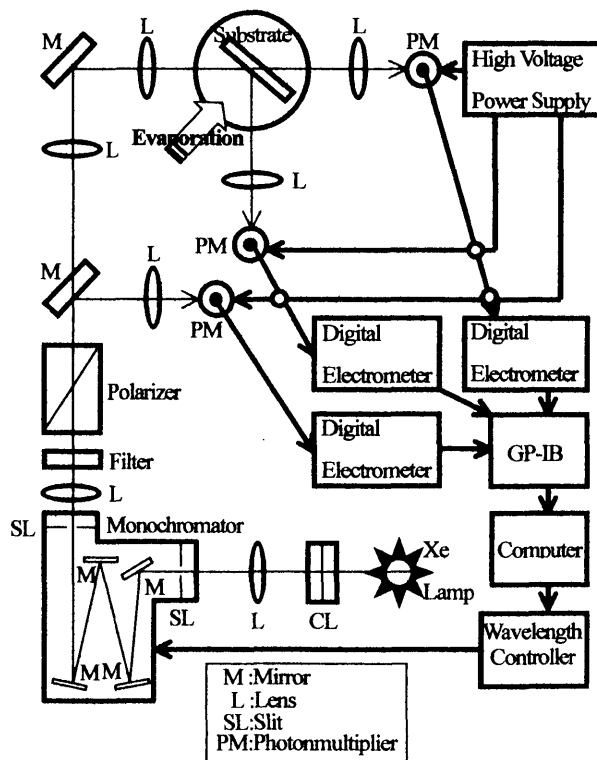


図2.1 吸収スペクトル測定系のブロック図

子増倍管によって検出される。このようにビームスプリッタを使用して光源からの光を余すところなく使う Double Beam 法により S-N 比の向上を図っている。透過光、反射光、参照光の信号出力は、3 台のデジタルエレクトロメータ(ADVANTEST 社製 TR8652)で測定し、精度を上げるために一定時間積分することによって測定時のばらつきを平均化する。3 台のデジタルエレクトロメータからの信号は、GP-IB を介して、同時にコンピュータ(NEC 社製 PC-9801RA)に入力する。読み取った値はディスプレイ画面にグラフとして表示し、測定状況が即座に確認できるようにしている。測定波長は、モノクロメータをコンピュータでパルス制御し調整する。試料の加熱及び冷却は、銅製のサンプルホルダーからの熱伝導によって行なう。冷却は、液体窒素槽に液体窒素を入れて行なう。冷却した際、外部からの放射の影響を遮蔽するとともに、真空槽内の残留ガスの吸着を避けるため、サンプルホルダーの外側はラディエーションシールドで覆う。加熱は、液体窒素槽から液体窒素を追いだし自然昇温させるか、ヒータを用いて行なう。試料の温度はサンプルホルダーの根元に固定したアルメルクロメル熱電対の起電力を検出して測定する。熱電対の起電力はデジタルプログラム調節計(CHINO 社製 KP1153-BR00)によって測定し、温度に変換して表示させる。デジタルプログラム調節計は、RS-232C を介してコンピュータに接続されており、デジタルプログラム調節計からの信号をデジタルエレクトロメータからの信号と同時に処理することができる。また、デジタルプログラム調節計は、コンピュータでプログラムすることができ、この機能を使用すれば、昇温速度をある程度変えることができる。

測定データの解析は以下のようにして行った。

厚さ d の均一な吸収層を単色光が通過するとき、入射光の強さ I_0 と透過光の強さ I との間には、

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (2.1)$$

の関係がある。 α は吸収係数であり、 T は透過率である。可視、紫外領域での吸収スペクトルの測定には

$$OD = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.2)$$

で定義される光学密度(Optical Density)が、最も一般的に用いられる。しかし本研究では、反射率を考慮して精度の高い光学密度を得るために、測定データの解析に、以下のような式を用いた。反射率 R を考えると OD は

$$OD = \log_{10} \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (2.3)$$

で与えられるが、基板の反射率と透過率を考慮したときは、

$$OD = \log_{10} \left(\frac{1-R}{T} \right) - \log_{10} \left(\frac{1-R_0}{T_0} \right) \quad (2.4)$$

とすべきである。ここで、 R_0 は基板の反射率、 T_0 は基板の透過率である。また、(2.4)式では、

$$OD \propto d \quad (2.5)$$

の関係がある。

3. 実験結果

図 3.1 に液体窒素により 77K に冷却されたシリカガラス基板上に低温蒸着した $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}$ 固溶体薄膜の吸収スペクトルを示す。この組成比は仕込み mol 濃度で $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}=90:10$ となっている。横軸に光子エネルギー、縦軸には光学密度をとっている。光学密度の大きさは縦軸の太線部分で表している。図中で as-deposited と示した曲線は蒸着後のスペクトル、annealed at T_a と示した曲線はヒーターを用いて毎分 5K で温度 T_a まで昇温し、この

温度を 10 分間保ってアニールした後、液体窒素により毎分 10K で 77K に冷却し、20 分間 77K を保った後に測定されたスペクトルである。この薄膜のホストである PbBr_2 は低温で蒸着することによってアモルファス薄膜になることが確認されている¹⁾。

まずこの図の全体を見渡すと、高エネルギー側にはかなり大きな吸収があり、低エネルギー側には 340K 以上にアニールすると 2 つの吸収が現れることがわかる。この高エネルギー側の大きな吸収は PbBr_2 によるもので、低エネルギー側に現れる 2 つの吸収ピークは CuBr の Z_{12} , Z_3 励起子によるものである。このことを考慮しながらこのスペクトルを詳しく観察していく。はじめに蒸着直後のスペクトルを見ると高エネルギー側にある非常に大きな吸収が確認できる。これは PbBr_2 の吸収であるが、従来報告されているアモルファス PbBr_2 薄膜¹⁾ではその吸収端が約 3.5eV で、3.3eV では吸収がほぼ 0 となっているのに対して、今回得られた薄膜では、吸収端は約 3.35eV にあり、3.3eV での光学密度はおよそ 0.6 となっていて、何もドーピングしていないアモルファス PbBr_2 薄膜とは光学的特性に多少の違いがあるが、これは膜厚を従来のものに比べて極端に大きくしているためである。低エネルギー側には CuBr の Z_{12} , Z_3

励起子による吸収は現れていない。つぎに 290K でアニールした後に測定されたスペクトルを観察すると、新たな吸収構造が 3.6eV 付近に出現していることがわかる。このときの 3.3eV における光学密度はおよそ 0.7 で、低エネルギー側にはまだ CuBr 励起子による吸収は現れていない。さらに 310K までアニールした後のスペクトルでは、高エネルギー側に先程現れた吸収構造が低エネルギー側へのシフトを伴って減少している様子がわかる。このときの 3.3eV における光学密度はおよそ 0.7 である。そしてこの時点で低エネルギー側の CuBr の励起子遷移帯の 2.99eV 付近に CuBr の Z_{12} 励起子による吸収のみが、わずかに確認できる。340K にアニールした後のスペクトルでは、先程観測された 3.6eV 付近の新たな吸収構造が完全になくなってしまったことがわかる。そしてこのとき PbBr_2 の吸収端が約 3.7eV となり、3.3eV での吸収も 0 に近づき、高エネルギー側の吸収スペクトルは、低温蒸着 PbBr_2 薄膜を 330K 以上にアニールしたときに見られるスペクトルに近づいた。一方、低エネルギー側には明白な CuBr の Z_{12} , Z_3 励起子による吸収が確認できるようになった。つづいて 400K にアニールした後のスペクトルでは CuBr の Z_{12} , Z_3 励起子による吸収が大きくなっていることが確認できる。このときも PbBr_2 の吸収端は約 4.7eV と一定である。最終的に 500K までアニールすると PbBr_2 の吸収端は約 3.7eV と変化していないが、 CuBr の Z_{12} , Z_3 励起子による吸収が確認できなくなり、新たに 3.55eV 付近にわずかな吸収が現れた。以上の観察結果から、低温蒸着 $\text{PbBr}_2\text{:CuBr}$ 薄膜においては、低温蒸着してからアニールすることによって、 PbBr_2 の吸収端がアニール温度 290K~340K の間に約 3.35eV から約 3.7eV へブルーシフトし、これとほぼ同時期に CuBr の Z_{12} , Z_3 励起子による吸収が確認されるようになるということがわかった。

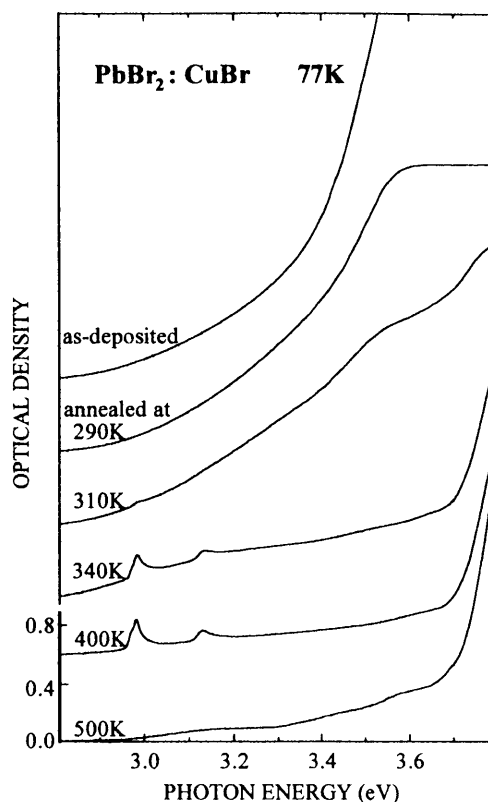


図 3.1 低温蒸着 $\text{PbBr}_2\text{:CuBr}$ 薄膜の光吸収スペクトル

図3.2は図3.1のCuBrの励起子遷移の光子エネルギー領域を入射光の波長を1Åステップで測定したスペクトルである。

CuBrの $Z_{1,2}$, Z_3 励起子による吸収は、290Kにアニールした後のスペクトルには全く確認されない。310Kにアニールした後のスペクトルではCuBrの Z_3 励起子による吸収は全く確認できないが、2.99eV付近に非常に小さなCuBrの $Z_{1,2}$ 励起子による吸収のみが観測されるようになる。そしてこの薄膜を340Kまでアニールした後のスペクトルでは、2つの明白なCuBrの $Z_{1,2}$, Z_3 励起子による吸収が観測される。このときのCuBrの $Z_{1,2}$, Z_3 励起子による吸収ピーク位置はそれぞれ2.985eV, 3.133eVである。ここで注目すべき点はこのときのアニール温度が340Kであるという点である。低温蒸着CuBr薄膜においては明白な吸収ピークが現れるのは220Kでアニールした後のスペクトル²⁾で、低温蒸着NaBr:CuBr薄膜では240Kまでアニールした後のスペクトル²⁾である。つまり、低温蒸着PbBr₂:CuBr薄膜のときと比べるとCuBrの $Z_{1,2}$, Z_3 励起子による吸収ピークが明白に確認できるアニール温度の差が100K以上あるということになる。この後CuBr励起子による吸収はアニール温度の上昇に伴い吸収が大きくなっていく様子が確認される。またこのときにピーク位置のわずかなレッドシフトも確認できる。明確な $Z_{1,2}$, Z_3 ピークが最初に出現するアニール温度340Kからアニール温度400Kまでの、これらのピークのレッドシフトは $Z_{1,2}$, Z_3 ピークともに3meVである。この値は、低温蒸着NaBr:CuBr固溶体薄膜の場合のアニール温度240Kから400Kまでの間に生じるシフト量($Z_{1,2}$:9meV, Z_3 :10meV)²⁾よりも小さく、低温蒸着CuBr薄膜のアニール温度220Kから400Kまでのシフト量(共に約60meV)²⁾と比べるとはるかに小さい。低温蒸着PbBr₂:CuBr薄膜を400Kにアニールしたときの $Z_{1,2}$, Z_3 励起子ピークの位置²⁾は、高温蒸着CuBrの場合と同程度である。

図3.3、図3.4及び図3.5はそれぞれ280K、400K、500Kにアニールした低温蒸着PbBr₂:CuBr薄膜のAFM観察像で、観察範囲はそれぞれ約10 μ m²である。また、薄膜の厚さ方向のスケールはアニール温度の低い方から順に20nm、100nm、200nmとなっている。図3.1からわかるように280Kにアニールした時点ではPbBr₂の吸収端はまだ高エネルギー側にシフトしていない状

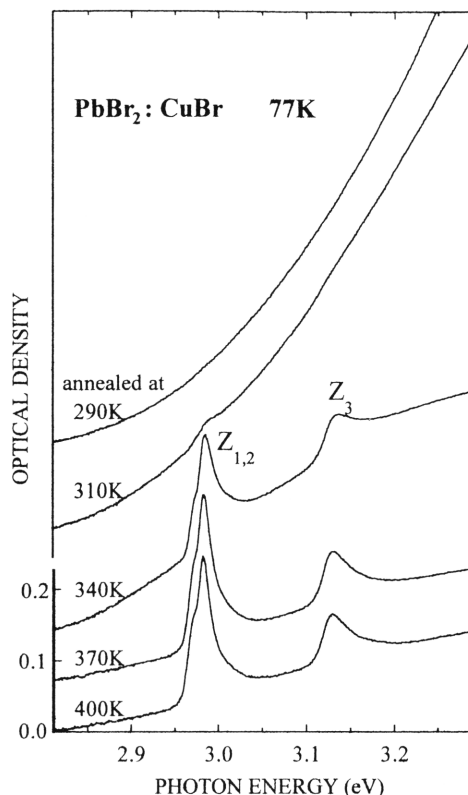


図3.2 励起子遷移帯における低温蒸着PbBr₂:CuBr薄膜の光吸収スペクトル

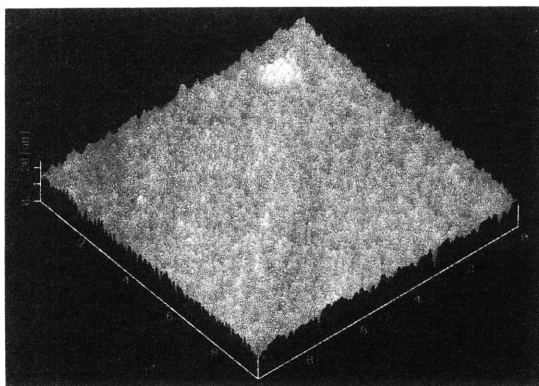


図3.3 280Kにアニールした低温蒸着PbBr₂:CuBr薄膜のAFM観察像

態であり、400K にアニールしたときは PbBr_2 の吸収端が高エネルギー側にシフトしていて、 CuBr の励起子吸収が確認されている状態、500K にアニールしたときは CuBr の励起子吸収が消滅してしまった状態に相当する。図 3.3 には見られなかった薄膜表面のひび割れが図 3.4 及び図 3.5 には確認できる。またこれらの薄膜は同条件で、ほぼ等しい膜厚に蒸着したにも関わらず、アニール温度が高くなるにつれて薄膜表面の凹凸が大きくなっていくことがわかる。

500K にアニールした薄膜を光学顕微鏡で観察した結果、薄膜表面に幾つかの点が観測された(400K にアニールした薄膜には観測されなかった)ので、この部分を EPMA、BSE 及び AFM を用いて観察した。このときの EPMA、BSE による観察写真を図 3.6 に示す。これらの観察結果から、点に見えた部分は高さ約 $4\mu\text{m}$ 、直径約 $30\mu\text{m}$ の非常にきれいな円形の粒状であることがわかった。またこの図の右側の EPMA による Cu の偏在の様子(写真の白い部分が Cu の存在する場所)を観測した写真からこの円の外には Cu がほとんど存在していないことがわかる。

4. 議論

図 3.1 に見られるように高エネルギー側に確認できた大きな吸収は PbBr_2 の吸収であることが過去の研究からわかっている¹⁾。アニール温度を上げると PbBr_2 の吸収が徐々に小さくなって吸収端が高エネルギー側にシフト($3.3\text{eV} \rightarrow 3.7\text{eV}$)する過程(図 3.1 の 290K ~ 340K にアニールした後のスペクトル)は、アモルファス PbBr_2 の結晶化によるものである。この結晶化にともない CuBr の励起子吸収が確認できるようになり、そのピーク位置は、アニール温度の上昇にともなって低エネルギー側にわずかにシフトしている。これはホストである PbBr_2 が結晶化することによって、ドーパされた Cu^+ イオンが凝集し、 CuBr の結晶を生成したということを意味している。 PbBr_2 の結晶化過程の初期段階に見られる励起子ピークのブルーシフトは、生成された CuBr の結晶が微結晶状態であること、つまり CuBr の励起子が微結晶内に閉じ込められることによ

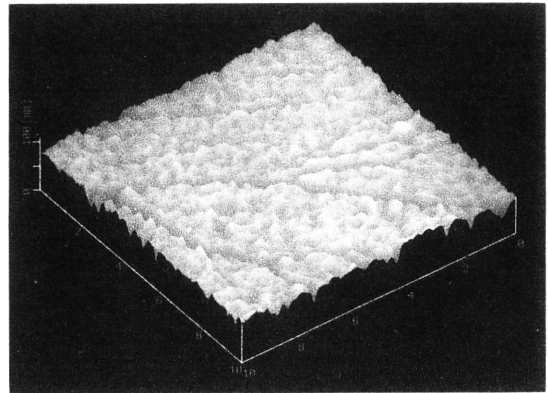


図 3.4 400K にアニールした低温蒸着 $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}$ 薄膜の AFM 観察像

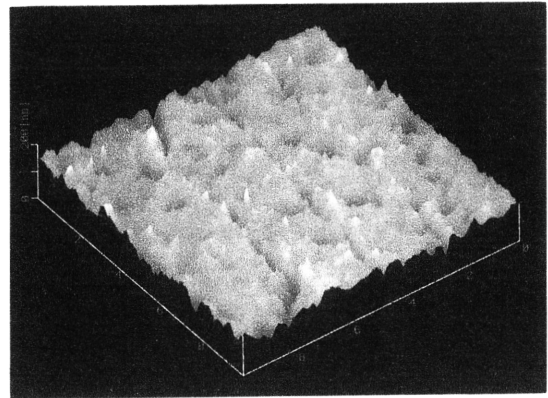


図 3.5 500K にアニールした低温蒸着 $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}$ 薄膜の AFM 観察像

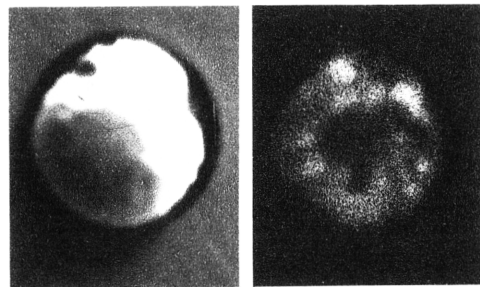


図 3.6 500K にアニールした低温蒸着 $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}$ 薄膜の BSE(左)、EPMA(右)による観察写真

りサイズ効果を受けていることを示している。また、高温でアニールすることによる励起子ピークのレッドシフトは、微結晶が成長して大きくなり、サイズ効果が緩和したということを示している。この CuBr の励起子吸収は、PbBr₂ の結晶化温度(320K 付近)までアニールして初めて確認できた。これはホストがアモルファスにならない NaX:CuX(X=Cl,Br) のとき²⁾と比べて大きく異なっている。低温で蒸着するとアモルファスになる PbBr₂:CuBr 系では、アモルファスにならない NaX:CuX 系に比べて、Cu ハライドの励起子吸収が観測され始めるアニール温度が約 100K も高い。

Efros らによって提案された、微結晶を近似的に球状とみなす球体モデル³⁾においては、励起子ピーク位置のシフト量 ΔE と微結晶の半径 R の間には、励起子の質量を M とすると、

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{R^2} \quad (4.1)$$

が成り立つ。この式からピーク位置のシフト量 ΔE は、微結晶の半径 R の 2 乗に反比例することがわかる。(4.1) 式を用いると図 3.2 で最初に確認できた CuBr の微結晶の半径は、310K にアニールした後の状態でおおよそ 11.5nm となる。これは NaBr:CuBr 系において最初に確認できた CuBr 微結晶の半径約 8.1nm²⁾よりも大きい。さらにこのハロゲンに Cl を用いた場合について言えば、NaCl:CuCl 系で最初に確認できた CuCl 微結晶の半径約 1.7nm に対して、PbCl₂:CuCl 系では、最初に確認できた CuCl 微結晶の半径は約 7.0nm と 4 倍以上の半径となっていた²⁾。

では、なにが微結晶の半径とその析出温度にこのような違いを与えたのかというと、それはホスト環境の違いであるといえる。NaX(X=Cl,Br) のような最密詰込み(packing)構造をもつ面心立方格子化合物などは、原子を気相での成長単位とするため、極低温(たとえば液体ヘリウム温度)に冷却した下地上に成長させてもアモルファスにはならない。よってドーピングされた CuX(X=Cl,Br) は低温で蒸着したときには Cu⁺イオンとして NaX 結晶マトリックス中に分散していて、その結晶化温度までアニールされると凝集を始め、CuX 微結晶として析出する。一方、PbX₂ は低温で蒸着すると、ここで述べたようにアモルファスになっており、ホストのアモルファス中にドーピングされた Cu⁺イオンは強い束縛を受けていて、このことが Cu⁺イオンの凝集を妨げていると考えられる。ここで、なにが Cu⁺イオンの凝集を妨げているのかというと、以下の理由が考えられる。アモルファス PbX₂(X=Cl,Br) ではイオングラスモデル(ion-glass model)⁴⁾が提案

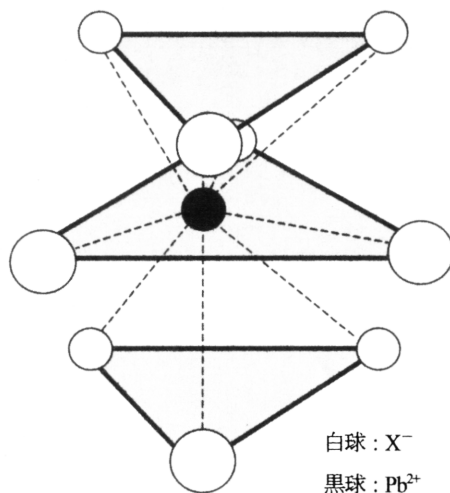


図 4.1 準錯体[PbX₆]⁷⁻の概念図

されており、図 4.1 に示すように Pb²⁺イオンが 9 個のほぼ等距離な近接 X⁻(X=Cl,Br)イオンに囲まれて、対称性が低く、非常にイオン性の強い準錯体[PbX₆]⁷⁻を形成している。このときの Pb²⁺ - X⁻間距離 d はアモルファスであるが故に 5%ほどのずれが生じていて、これに CuX をドーピングしたときには、Pb²⁺ - X⁻間距離 d が大きくなっている準錯体において、イオン半径(Cu⁺:9.6nm, Pb²⁺:12.8nm)の小さい Cu⁺イオンがダイマー(dimmer)として Pb²⁺イオンと置き換わり、準錯体[Cu₂X₆]⁷⁻を形成していると考えられる。2 個の Cu⁺イオンがダイマーとして入るのは、電気的中性を保つ必要からである。アモルファス PbX₂ 中で、Cu⁺イオンが強く束縛され、Cu⁺イオンの凝集が妨げられたのはこのためである。母体が結晶化すると、この束縛はなくなるが、このときの温度は CuX の結晶化温度よりもはるかに高い温度(100K 程度)であるので、Cu⁺イオンが容易に凝集して CuX は大きな微結晶の形で観測される

ということになる。

これに対して、以前に我々の研究室で研究された CdI_2 に BiI_3 をドーブした薄膜⁹⁾では、アモルファス状態では3個の Cd^{2+} イオンが2個の Bi^{3+} と置き換わっていて、 CdI_2 の結晶化にともない安定した BiI_3 のダイマーが観測され、このダイマーは高い温度にアニールしても大きく成長することは無かった。これらの微結晶の成長の違いはそれぞれの結晶の次元性にある。 CdI_2 及び BiI_3 は共に層状構造となっていて Bi^{3+} の凝集はこの層内で二次元的に起こるので、大きく成長することなく安定な BiI_3 ダイマーとして存在できた。一方、今回の実験では Cu^+ イオンの凝集が三次元的に、そして CuBr の結晶化温度よりもはるかに高い温度で進行したので、このように大きなサイズの微結晶となって観測された。

ここまでで400Kにアニールするまでのメカニズムは説明できたが、それより高い温度にアニールして CuBr の励起子吸収が無くなったとき、つまり CuBr が結晶として存在できなくなった後どうなったのかの説明がついていない。 CuBr の励起子吸収が無くなったとき、つまり500Kにアニールした薄膜の表面には、図3.6に示したような粒状のものが幾つか存在した。表4.1に示すEPMAによる定量分析の結果から、この“粒”の内部ではmol比で $\text{Pb}:\text{Cu}:\text{Br} \approx 28.4:8.2:1$ 、 $\text{Pb}:\text{Cu} \approx 7:2$ となっていて Cu が仕込み濃度よりも多くなっていることがわかる。これに対して“粒”の外部では Cu が存在しなくなって、ここではmol比で $\text{Pb}:\text{Br} \approx 1:1$ となっている。これらの組成比と、ミクロな領域においても非常にきれいな円形であることから判断すると、この“粒”は融解した後に固体化したものであると考えられる。つまり低温で蒸着したときには Cu^+ イオンはダイマーとしてホストのアモルファス PbBr_2 中の準錯体 $[\text{Cu}_2\text{Br}_9]^{7-}$ 中に強く束縛されていて、ホストの結晶化によってこの束縛がなくなると、 CuBr の結晶となって析出した後、さらに高温でアニールされると融解して粒状の Pb と Cu の金属化合物として存在し、これ以外の部分には Cu は存在しなくなる。これに対して表4.1に示した280Kや400Kにアニールした薄膜のEPMAによる定量分析の結果からは、 $\text{Pb}:\text{Cu}$ がmol比でほぼ9:1となっていて、仕込み濃度と実際の濃度がほぼ等しくなっていたということがわかった。

アニール温度の違いによる薄膜表面の違いのAFM観察結果から、アモルファス状態では表面の凹凸が小さかった(20nm程度)のに対して、400Kでアニールすると表面の凹凸がおおきく(100nm程度)なってひび割れも確認され、500Kまでアニールすると表面の凹凸(200nm程度)がアモルファス状態のときより20倍も大きくなっていることがわかる。このアニールした薄膜にみられる表面が粗くなることと、ひび割れは Cu^+ イオンの凝集による CuBr 微結晶の生成により生じたものだということがわかった。このひび割れは一般的に薄膜をアニールして冷却する際に生じているものとも考えられるが、280Kにアニールしてから77Kに冷却した薄膜には見られなかったことや、400Kに加熱したシリカガラス基板に蒸着した $\text{NaX}:\text{CuX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 固溶体薄膜を77Kに冷却したものには確認できなかった²⁾ことからやはり、薄膜のひび割れは冷却する際に生じているものではなく、 Cu^+ イオンの凝集による CuBr 微結晶の生成により生じたものだといえる。

表4.1 EPMAによる低温蒸着 $\text{PbBr}_2:\text{CuBr}$ 薄膜の定量分析の結果

アニール温度	元素	質量比
500K(粒の中)	Pb	91.088
	Cu	7.299
	Br	1.240
	Si	0.373
500K(粒の外)	Pb	51.945
	Si	24.543
	Br	23.513
400K	Pb	54.857
	Br	35.878
	Si	6.986
	Cu	2.280
280K	Pb	52.753
	Br	37.568
	Si	7.825
	Cu	1.854

5. 結論

陽イオンの Pb^{2+} と Cu^+ の価数の違いに関わらず、 Cu^+ イオンを多量にアモルファス PbBr_2 薄膜中にドーピングすることができた。ドーピングされた Cu^+ イオンはアモルファス PbBr_2 薄膜中では電気的中性を保つため、準錯体 $[\text{PbBr}_9]^{7-}$ 中の Pb^{2+} イオンとダイマーの形で置き換わって、準錯体 $[\text{Cu}_2\text{Br}_9]^{7-}$ を形成している。そしてこの中で強い束縛を受けているために、 Cu^+ イオンは CuBr の結晶化温度である約 220K にアニールされても、凝集して CuBr 微結晶を形成することができない。ホストの PbBr_2 が結晶化してこの束縛がなくなってようやく凝集することができるようになるが、今回の実験結果からわかるように、小さなサイズではなく、大きなサイズの微結晶としてしか存在できなかった。これは PbBr_2 の結晶化温度が約 320K と CuBr の結晶化温度よりも約 100K も高い温度であったことと、この高い温度で 10 分間もアニールしたことが原因である。しかし、アモルファス PbBr_2 薄膜中では Cu^+ イオンはダイマーとして存在しているので、凝集して CuBr 微結晶を生成するときには必ず CuBr の 2 分子クラスターの状態を経ているはずである。よって、パルスレーザーの照射等による新たなアニール法を開発すれば、この CuBr の 2 分子クラスターの状態やこれらが集合した低次の偶数個の分子からなるクラスターもしくは微結晶を生成する可能性は十分に考えられる。

謝辞

本研究において、AFM、EPMA による測定に多大の協力をいただいた、材料開発工学科の米沢 晋教官に感謝致します。

参考文献

- 1 近藤 新一: 固体物理, **31**, (1996) 470.
- 2 田中 成朗: 福井大学大学院工学研究科応用物理学専攻修士論文 (2000 年 2 月)
- 3 A. L. Efros and A. L. Efros: Fiz. Tekh. Poluprovodn, **16**, (1982) 1209.
- 4 S. Kondo: Phys. Status Solidi A, **153**, (1996) 529.
- 5 S. Kondo, T. Suzuki and T. Saito: J. Phys. D, **31**, (1998) 2733.

